

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-340486

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01L 31/04  
C23C 16/30

(21)Application number : 10-143611

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 26.05.1998

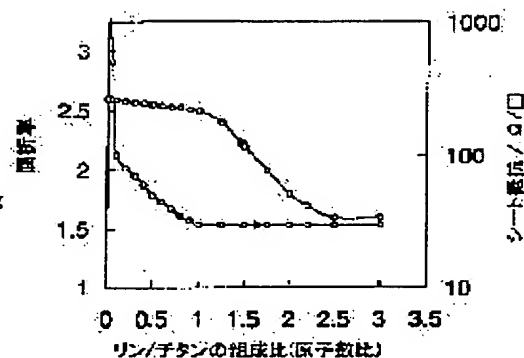
(72)Inventor : UI KOICHI  
NAKAYA HIROAKI  
NUNOI TORU

## (54) P-N JUNCTION AND METHOD FOR FORMING REACTION PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a titanium oxide containing phosphorus, wherein a high-quality p-n junction and an antireflection film are formed at the same time, and to provide a solar cell with few number of processes, while being suited to modularity for lower cost and improved cell characteristics.

SOLUTION: A crystalline silicon substrate of p-type conductive type is heated, and oxygen, gaseous titanium compound, and gaseous phosphorus compound are supplied to the substrate, which are oxidating decomposed to obtain a reaction product, which is thermally treated in an inert gas to form an n-layer and an antireflection film, and the supply amount ratio between the gaseous titanium compound and the gaseous phosphorus compound is changed to provide a reaction product, comprising a phosphorus-containing titanium oxide of a composition ratio 0.1-1.5 (phosphorus/titanium). A p-n junction and an antireflection film for a crystalline silicon solar cell are formed at the same time, with a sheet resistance value of n-layer on the silicon substrate side being 100  $\Omega$ /square or less, while a refractive index of the antireflection film being 2.2-2.7, resulting in a antireflection film for a solar cell, suitable for modularity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.03.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-340486

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

X

C 2 3 C 16/30

C 2 3 C 16/30

H 0 1 L 31/04

F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-143611

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月26日

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 宇井 幸一

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 中弥 浩明

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72) 発明者 布居 徹

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

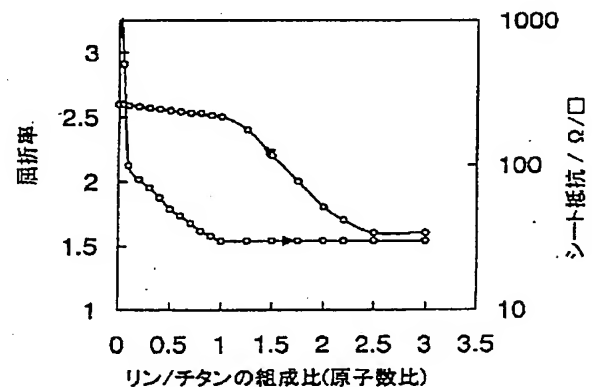
(74) 代理人 弁理士 小池 隆彌

(54) 【発明の名称】 p n 接合及び反応生成物の形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 太陽電池の受光面に形成される反射防止膜の形成方法を改善することにより、工程数が少なくかつモジュール化に適した太陽電池を実現する。

【解決手段】 p型の導電性を有する結晶系シリコン基板を加熱し基板上に、酸素と、ガス状態のチタン化合物と、ガス状態のリン化合物とを供給して、これらを酸化分解することにより反応生成物を得、反応生成物を不活性ガス中で熱処理して、n層及び反射防止膜を形成、ガス状態のチタン化合物と、ガス状態のリン化合物との供給量比を変えることにより、リン/チタンの組成比0.1~1.5のリン含有酸化チタンからなる反応生成物を得、結晶系シリコン太陽電池のp n接合と反射防止膜を同時に形成できシリコン基板側のn層のシート抵抗値が100Ω/□以下、反射防止膜の屈折率2.2~2.7となり、モジュール化に適した太陽電池用の反射防止膜を提供することが可能になる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型の導電性を有する結晶系シリコン基板を所定温度に加熱すると共に、該基板上に、酸素と、ガス状態のチタン化合物と、ガス状態のリン化合物とを供給して、これらを酸化分解することにより反応生成物を得、さらに、該反応生成物を不活性ガス中で熱処理してn層及び反射防止膜を形成する反応生成物の形成方法において、

上記ガス状態のチタン化合物と、上記ガス状態のリン化合物との供給量比を変えることにより、チタンに対するリンの組成比（原子数比）が1：0.1～1.5となるように成膜することを特徴とするpn接合及び反応生成物の形成方法。

【請求項2】 上記ガス状態のチタン化合物と、上記ガス状態のリン化合物との供給量比を変えることにより、上記反射防止膜の屈折率を2.2～2.7とすると共に、n層のシート抵抗を100Ω/□以下とすることを特徴とするpn接合及び反応生成物の形成方法。

【請求項3】 上記基板上における所定温度の酸化分解を、300～600℃で行うことを特徴とする請求項1記載のpn接合及び反応生成物の形成方法。

【請求項4】 上記反応生成物の不活性ガス中で熱処理を、600～1200℃で行うことを特徴とする請求項1記載のpn接合及び反応生成物の形成方法。

【請求項5】 上記反応生成物の不活性ガス中で熱処理を、740℃以上で行うことを特徴とする請求項4記載のpn接合及び反応生成物の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶系シリコン太陽電池のpn接合及び反応生成物の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】結晶系シリコン太陽電池のpn接合形成ならびに反射防止膜の形成方法としては図3に示すプロセスが知られている。約800～1100℃に加熱した石英チューブ内に表面にテクスチャ構造を形成したp型結晶系シリコン基板を入れる。この石英チューブ内にバブラー容器に入れたPOCl<sub>3</sub>等の液体不純物源をN<sub>2</sub>などのキャリアガスにより導入する。これにより、上記基板両表面に拡散源としてリン酸化物層が形成される。同時に、このリン酸化物層から上記基板中にリンが拡散されてpn接合が形成される（S102）。

【0003】この拡散工程後、上記基板表面には吸湿性を有するリンを主成分とする酸化膜が残存するので、HFを用いて除去する（S103）。その後、さらに表面反射を減らすために、上記基板表面側部分に反射防止膜を形成する（S104）。このときの反射防止膜としては、常圧CVD（化学気相蒸着）法を用いて形成されるTiO<sub>2</sub>膜、あるいはプラズマCVD法を用いて形成されるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜等が用いられている。

【0004】例えば、常圧CVD法によりTiO<sub>2</sub>膜を形成する場合、チタンアルコキシドや水を各々に入れたバブラーにN<sub>2</sub>等のキャリアガスを送り込む。これらのキャリアガスにより各原料を基板表面に運び、基板表面で加水分解反応を生じさせてTiO<sub>2</sub>膜を堆積させる。なお、上記反射防止膜を形成することができる常圧CVD装置として、ワトキンス・ジョンソン社（Watkins-Johnson Co.）あるいはBTUインターナショナル社（BTU International）製の連続式常圧CVD装置が実用化されている。

【0005】また、上述のpn接合形成時に使用するPOCl<sub>3</sub>を拡散することに代えて、図4に示すようにPSG（Phosphosilicate Glass, SiO<sub>2</sub>にリンなどをドーピングしたもの。）を堆積し、これを拡散源とするプロセスも知られている。まず、p型結晶系シリコン基板表面側部分にPSG膜を形成する（S202）。続いて、約800～1100℃に加熱することによりPSG膜からリンが拡散されて、上記基板表面にpn接合が形成される（S203）。なお、代表的なPSG膜形成方法は以下の通りである。

【0006】・有機ケイ素化合物と有機溶剤とリン化合物からなる塗布液を塗布する方法、

・SiH<sub>4</sub>とPH<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>Oを用いたCVD法、

・SiH<sub>4</sub>と有機リン化合物とO<sub>2</sub>を用いたCVD法、

・Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>と有機リン化合物とO<sub>2</sub>を用いたCVD法、

しかし、この拡散工程後、上記基板表面に残るPSG膜は屈折率が約1.4～1.5であるため反射防止膜として適さない。そこで、このPSG膜をHFで除去した後（S204）、基板表面にTiO<sub>2</sub>あるいはSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの反射防止膜を形成する（S205）。

【0007】例えば特開昭54-76629号公報に示すように、図3および図4に示した2つのプロセスを簡略化したものとして、図5に示すような塗布液を用いてpn接合ならびに反射防止膜を同時に形成するプロセスが知られている。pあるいはn型結晶系シリコン基板表面側部分に、基板とは導電性が異なるpn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜を形成する（S302）。続いて、約800～1100℃に加熱することにより、上記基板表面にpn接合が形成されると同時に、pn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜からなる反射防止膜が形成される（S303）。太陽電池の受光面が直接空気に接している場合は、反射防止膜の最適屈折率は1.8～2.0となる。熱処理後のpn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜は吸湿性が小さく屈折率が約1.7～2.0である。

【0008】ゆえに、そのまま反射防止膜として用いることができる。図5に示すプロセスに用いられる塗布液は、テトライソプロポキシチタンのようなチタンアルコキシド、リンあるいはホウ素等のpn接合用ドーパント

用元素を含む化合物およびカルボン酸あるいはアルコールから作られる。

【0009】pあるいはn型結晶系シリコン基板表面への被覆は、回転塗布法、浸漬法あるいはスプレー法により行われる。このような塗布液から形成される反射防止膜の一例として、特開昭56-60075号公報に、膜中の $B_2O_3$ 含有量を10重量%から50重量%まで変えたときに反射防止膜の屈折率が約2.5から約2.0に変化することや、 $B_2O_3$ 含有量が30重量%以上であれば同じ温度で熱処理した場合はキャリア濃度および接合深さが飽和することが示されている。

【0010】さらに、特開平8-85874号公報では、上述の塗布法に代えて常圧CVD法を用いて、p型結晶系シリコン基板表面にリンを含む酸化チタン膜を形成するプロセスが見い出されている。この場合、チタンアルコキシドや有機リン化合物を各々に入れたバブラーに $N_2$ 等のキャリアガスを送り込む。つまり、約200～450℃に加熱した上記基板表面側部分に、キャリアガスにより各原料を運び、基板表面で気相熱分解反応を生じさせてリンを含む酸化チタン膜を堆積させる。続いて、約800～1000℃に加熱することにより、上記基板表面にpn接合が形成されると同時に、リンを含む酸化チタン膜からなる反射防止膜が形成される。

【0011】図2に成膜時の基板温度に対するシリコン基板表面のシート抵抗と膜の屈折率を示す。この膜の屈折率は約1.6～2.0を示すので、太陽電池の受光面が直接空気に接している場合はそのまま反射防止膜として用いることができる。この後、図3～5のプロセスと同様に、裏面電極および受光面電極を形成する(S106、S107、S206、S207、S304、S305)。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】太陽電池が高価格となる一つの原因は、図3および4に示すように製造工程数が多く、作業効率が悪い等の欠点を有しているからである。図3の方法では、基板両面に拡散が行われるので、裏面に形成されるn層を拡散後に除去する必要がある。図4の方法では、pn接合形成し、基板表面のPSG膜を除去した後、反射防止膜を形成する必要がある。

【0013】これらの欠点を一挙に解決する手段として、図5に示すpn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜を塗布液から形成するプロセスが見い出されている。しかし、図6に示すように、基板表面に高低差数 $\mu m$ ～数十 $\mu m$ の微細な凹凸を形成した結晶系シリコン基板1に対しては、次のような問題が生じる。

【0014】回転塗布法、浸漬法により塗布液2を基板に塗布した場合、基板表面の凹部1a上には塗布液が溜まり厚くなる一方、凸部1b上では逆に薄くなる。スプレー法により塗布する場合と同様に、スプレー粒子の大きさが数百 $\mu m$ であるため、基板表面の凹部1a上には

塗布液が溜まり厚くなる一方、凸部1b上では逆に薄くなる。よって、上記塗布液から熱処理を経て形成される反射防止膜の膜厚が不均一になる。

【0015】一般的に、太陽電池を取り巻く物質の屈折率を $n_0$ （例えば、空気では $n_0=1$ ）、シリコンの屈折率を $n_s$ （3.5～4.0程度）、反射防止膜の屈折率を $n$ 、反射防止膜の厚さを $d$ 、入射光の波長を $\lambda$ とした場合、 $n^2 = n_0 \cdot n_s$ 、および $4nd = \lambda$ なる条件式を満たすように反射防止膜を形成することが望ましい。つまりこの場合に、波長 $\lambda$ での表面反射率を最小にすることができる。しかし、上述のように反射防止膜の膜厚が不均一な場合、この条件式を基板表面全面で満たすことができないため、表面反射を十分には減らすことができない。

【0016】図7は図3のプロセスに沿ってpn接合を形成した後、常圧CVD法を用いて反射防止膜（酸化チタン膜）を形成し、作製した太陽電池（従来例1）の表面反射率と、図5のプロセスに沿ってpn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜の塗布液を回転塗布して形成した後、pn接合と反射防止膜を同時に形成し、作製した太陽電池（従来例2）の表面反射率を示している。従来例1では波長600nm付近に反射率の最小値が認められる。しかし、従来例2では明確な反射率の最小値は見られない。これは、従来例2の反射防止膜の膜厚が不均一であることを示している。

【0017】また、従来例1の太陽電池の受光面は反射防止膜の干渉効果により青色に見えるのに対し、従来例2の太陽電池の受光面はシリコン基板の地色（灰色）のままであり、干渉効果がないことが明らかである。この結果、塗布液を用いてpn接合ならびに反射防止膜を同時に形成するプロセスで作製した太陽電池（従来例2）は、CVD法などを用いて均一な膜厚の反射防止膜を形成した太陽電池（従来例1）と比較して、短絡電流が低くなるという問題がある。

【0018】そこで、図5に示す塗布液に代えて常圧CVD法を用いてリンを含む酸化チタン膜を形成したところ、均一な膜厚で干渉効果のある反射防止膜と太陽電池として機能できるpn接合の形成が可能となった。しかしながら、太陽電池として機能できるpn接合として、シリコン基板表面のシート抵抗値が30～100 $\Omega/\square$ の値を有するときに同時形成される反射防止膜の屈折率が1.5～2.0の値を有するものであった。

【0019】この太陽電池をモジュール構造にした場合、太陽電池の上にガラスを充填材（一般にエチレンビニルアセテートが用いられる）で張り付けた構造にするため、光はガラスおよび充填材（ $n=1.5$ ）を通り、シリコン基板に吸収される。このとき反射防止効果を最大にするには、反射防止膜の屈折率が2.5程度である必要があり、1.5～2.0では反射防止効果が小さくなってしまう。

【0020】ゆえに、上記リンを含む酸化チタン膜上にCVD法等によって、屈折率のより高いSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜またはTiO<sub>2</sub>膜などを均一に堆積する必要があった。また、図5のプロセスにおいては、下地の酸化チタン膜が均一な膜厚ではないため、干渉効果を示す良好な反射防止膜は得られなかった。

【0021】本発明の目的は、工程数が少なく簡単なプロセスを可能にするため、高品質なpn接合ならびに反射防止膜を同時に形成することができるリンを含む酸化チタンを提供することである。さらに、低コスト化がはかれるとともに、セル特性がより改善された太陽電池を提供することにある。また、本発明の別の目的は、工程数が少なく簡単なプロセスで、モジュール化に適した太陽電池を提供することにある。

【0022】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の発明は、p型の導電型を有する結晶系シリコン基板を所定温度に加熱すると共に、該基板上に、酸素と、ガス状態のチタン化合物と、ガス状態のリン化合物とを供給して、これらを酸化分解することにより反応生成物を得、さらに、該反応生成物を不活性ガス中で熱処理して反射防止膜を形成する反応生成物の形成方法において、上記ガス状態のチタン化合物と、上記ガス状態のリン化合物との供給量比を変えることにより、チタンに対するリンの組成比(原子数比)が0.1～1.5となるように成膜することを特徴とするpn接合及び反応生成物の形成方法である。

【0023】請求項2記載の発明は、上記ガス状態のチタン化合物と、上記ガス状態のリン化合物との供給量比を変えることにより、上記反射防止膜の屈折率を2.2～2.7とすると共に、n層のシート抵抗を100Ω/□以下とすることを特徴とするpn接合及び反応生成物の形成方法である。

【0024】請求項3記載の発明は、上記基板上における所定温度の酸化分解を、300～600℃で行うことを特徴とする請求項1記載のpn接合及び反応生成物の形成方法である。

【0025】請求項4記載の発明は、上記反応生成物の不活性ガス中で熱処理を、600～1200℃で行うことを特徴とする請求項1記載のpn接合及び反応生成物の形成方法である。

【0026】請求項5記載の発明は、上記反応生成物の不活性ガス中で熱処理を、740℃以上で行うことを特徴とする請求項4記載のpn接合及び反応生成物の形成方法である。

【0027】即ち、本発明は、所定温度に加熱されたp型結晶系シリコン基板上に、酸素、ガス状態のリン化合物ならびにガス状態のチタン化合物をキャリアガスにより供給して形成する。また、上記目的を達成するためには、反応生成物中のリン/チタンのモル比を0.1～

1.5に制御し、反応生成物を600～1200℃(好ましくは、740℃以上)で熱処理することにより、リンを基板中に拡散させ、pn接合を形成すると同時に反射防止膜を形成する。なこのようにして形成されたpn接合はシリコン基板表面のシート抵抗値100Ω/□以下の値を有し、反射防止膜は気相法で形成されているので膜厚が均一であり、干渉効果を示すとともに、屈折率が2.2～2.7の値を有し、上記課題を解決する。

【0028】

10 【発明の実施の形態】以下、この発明の反射防止膜の形成方法の実施の形態を詳細に説明する。本発明の反射防止膜であるリンを含む酸化チタン膜の形成は以下のように行われる。

【0029】リン化合物を入れたバブラー容器の温度を約40～100℃に保つ。キャリアガス供給管にキャリアN<sub>2</sub>ガスを供給して、上記リン化合物を蒸気圧に応じた分圧までキャリアN<sub>2</sub>ガスに含ませて、リン化合物供給管を通してガス供給管に供給する。

20 【0030】一方、チタン化合物を入れたバブラー容器の温度を約70～120℃に保つ。キャリアガス供給管にN<sub>2</sub>キャリアガスを供給して、蒸気圧に応じた分圧までチタン化合物をN<sub>2</sub>キャリアガスに含ませて、チタン化合物供給管を通してガス供給管に供給する。

【0031】また、雰囲気ガス供給管に雰囲気ガスとしてN<sub>2</sub>ガスならびにO<sub>2</sub>ガスを供給する。これら全てのガスはガス供給管、ガス分散ヘッドを通して、ヒータブロック上の基板表面に供給される。なお、上記ガス反応系は開放系で常圧である。

30 【0032】次に、ヒータブロック上に、p型結晶系シリコン基板を載置する。ヒータブロックで基板を300～600℃の範囲で加熱し、基板温度が一定になった時点でガス供給管を通して原料ガスの供給を開始する。これにより、リンを含む酸化チタン膜からなる反応生成物を形成した後、N<sub>2</sub>雰囲気中で熱処理を施して、pn接合および反射防止膜を同時形成する。なお、キャリアガスとしては上記N<sub>2</sub>だけでなく、He又はArなどの不活性ガスを用いることができる。

【0033】リン化合物として、常温で液体のリン酸エステル(例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリスブプロピル、リン酸トリブチルなど)、亜リン酸エステル(例えば、亜リン酸ジエチル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリプロピル、亜リン酸トリスブプロピル、亜リン酸トリブチルなど)、トリエトキシリンおよびトリメトキシリンなどを用いることができる。

40 【0034】チタン化合物としては常温で液体のチタンアルコキシド、例えば、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラセカンダリーブトキシチタン、テトラターシャリーブト

キシチタンなどを用いることができる。

【0035】バブラー容器の温度設定は化合物の蒸気圧に関係する。すなわち、ガス反応系が開放系で常圧であるために、蒸気圧に応じた分圧まで化合物をキャリアN<sub>2</sub>ガスに含ませて、化合物供給管を通してガス供給管に供給するためである。

【0036】リンを含む酸化チタン膜中の組成比（リン／チタンの原子数比）は、リンおよびチタン化合物の供給量を調整することにより制御できる。リンおよびチタン化合物の供給量はバブラー容器の設定温度による蒸気圧制御や、バブラー容器に通すキャリアガスの流量を変えることにより精度良く制御できる。

【0037】基板温度の制御は以下の反応系に影響を及ぼす。基板表面に供給されたガス状のリン化合物およびチタン化合物は、基板表面あるいはその近傍で熱分解および熱酸化する。よって、リン化合物はリン酸化物に、チタン化合物は酸化チタンになる。このリン酸化物および酸化チタンがネットワークを形成して、上記基板表面にリンを含む酸化チタン膜が形成される。このため、基板を300～600℃の範囲で制御する必要がある。その結果、形成されるリンを含む酸化チタン膜は、膜厚均一性を高め、膜中のリン／チタンの組成比は、所定の基板温度でリンおよびチタン化合物の供給量を調整することにより任意の値に変化させることができる。

【0038】熱処理温度はN<sub>2</sub>雰囲気中、600～1200℃（好ましくは740℃以上）で、10分～2時間の範囲で行う。これはリンを含む酸化チタン膜中のリンがp型シリコン基板中に拡散して、太陽電池として作動可能なpn接合を形成するためである。

【0039】

【実施例】本発明を以下の実施例に基づきより詳細に説明する。

【0040】リン化合物として亜リン酸ジエチルを入れたバブラー容器の温度を65および75℃の2種類の温度に保つ。キャリアガス供給管にキャリアN<sub>2</sub>ガスを流量1.0～10.0l/minの範囲で変化させて供給し、各々の蒸気圧に応じた分圧まで亜リン酸ジエチルをキャリアN<sub>2</sub>ガスに含ませる。

【0041】一方、チタン化合物としてチタンテトライソプロポキシドを入れたバブラー容器の温度を100℃に保つ。キャリアガス供給管にキャリアN<sub>2</sub>ガスを流量1.5l/minで供給し、蒸気圧に応じた分圧までチタンテトライソプロポキシドをキャリアN<sub>2</sub>ガスに含ませる。これらをガス供給管に供給することによりリン化合物供給量を変化させた。また、雰囲気ガス供給管に雰囲気ガスとしてN<sub>2</sub>を流量4.0l/min、O<sub>2</sub>を流量7.0l/minで供給する。

【0042】ヒータブロックによって基板温度を350、375、400、450℃の4種類の温度に設定して、酸化チタン膜中のリン濃度を変化させる製膜実験を

行った。形成された膜は、全てN<sub>2</sub>雰囲気中で900℃、30分間の熱処理を施してシリコン基板にpn接合を形成した。

【0043】反射防止膜の組成比はESCA（Electron spectroscopy for chemical analysis）およびEDS（Energy Dispersive Spectrometer）で分析した。反射防止膜の屈折率はエリプソメーターで測定した。シート抵抗の測定は、リンを含む酸化チタン膜を熱濃硫酸で溶解した後、四探針法で測定した。

10 【0044】図1にリン／チタンの組成比に対するリンを含む酸化チタン膜の屈折率およびn層のシート抵抗を示す。リン／チタンの組成比が0から2.5に増加するに依りて、屈折率が2.7から1.6に変化し、リン／チタンの組成比が1.5以下で屈折率が2.2以上になることが明らかになった。

【0045】また、リン／チタンの組成比が0.05以下の領域では、シリコン基板表面の導電型はp型を示し、pn接合は形成されていないことが明らかになった。

20 【0046】モル比が0.05以上の領域ではn型を示し、リン／チタンの組成比が0.1から1.0に増加するに依りて、シート抵抗値が100Ω/□から30Ω/□に変化した。

【0047】以上より、リン／チタンのモル比が0.1～1.0の範囲でpn接合が形成できて、屈折率が2.2～2.7の値を有することが分かる。

【0048】図1に示すリンを含む酸化チタン膜のリン／チタンの組成比と屈折率の関係は以下のように考えられる。リン／チタンの組成比が0～1.0の範囲においては屈折率が2.5以上である。この領域においては膜中のリンは酸化チタンの結晶構造に影響を及ぼしていないものと考えられる。酸化チタンはTiO<sub>2</sub>と考えられ、740℃以上で熱処理を施すとルチル型の結晶構造を示すことが知られている。ルチル型TiO<sub>2</sub>の屈折率は2.5～2.7である。図1に示すリンを含む酸化チタンは900℃で熱処理を施している。ゆえに、ルチル型の結晶構造が屈折率に影響を及ぼしていると考えられる。

30 【0049】リン／チタンの組成比が1.0から2.0においては屈折率が2.5から1.7に変化する。この領域においては膜中の酸化チタンの結晶構造がリンの影響を受け、P-Ti-Oの三元系のネットワークが組まれる部分とルチル型構造を有する部分がリン／チタンのモル比に応じて生じるため屈折率に大きな変化が示される。リン／チタンのモル比が2.0以上では、P-Ti-O三元系ネットワークが大部分を占め、屈折率に大きな変化が認められなくなるものと考えられる。最後に、特開平8-85874号公報に対する本発明の差異及び有効性を述べる。本発明で形成されるPTG膜（反射防止膜）は、熱処理後のPTG膜の屈折率が2.5程度な

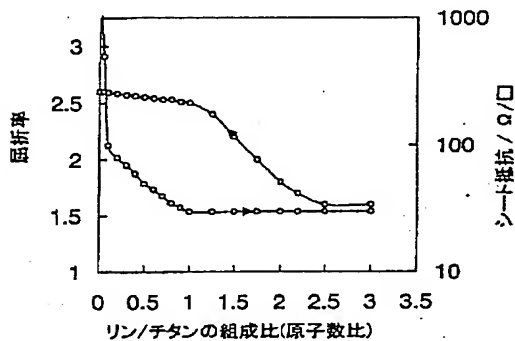
ので、さらに特別な処理を施す事なく、太陽電池に用いることができる。これに対して、特開平8-85874号公報に記載のものは、PTG膜を成膜して熱処理後、そのPTG膜の上に $TiO_2$ 膜を形成している。そのため、 $TiO_2$  on PTG on Siの構造となっている。ゆえに、前記公報に記載のものとはセル構造が大きく異なっている。本発明では、前記公報とは異なり、PTG膜上にAP-CVD法で $TiO_2$ 膜を構成する必要があるないので、低コスト化をはかることができる。さらに、 $TiO_2$ 膜の屈折率を2.5程度にできるので、PTG膜の方で反射による表面損失が抑制され、セル特性を向上することもできる。

【0050】

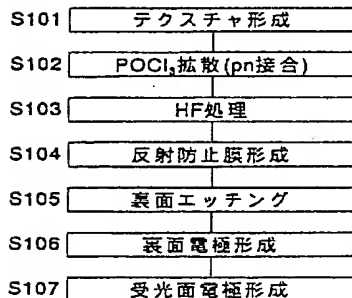
【発明の効果】本発明に係わるリン／チタンの組成比0.1～1.5のリン含有酸化チタンを用いることにより、結晶系シリコン太陽電池のpn接合としてn層のシート抵抗値が3.0～100  $\Omega/\square$ ならびに屈折率2.2～2.7の反射防止膜を同時に形成することが可能になり、モジュール化に適した太陽電池を提供することが可能になる。

【0051】また、塗布液を用いてpn接合と酸化チタン膜を同時に形成する手法と比較して、均一な膜厚の酸化チタンが得られるため、良好な干渉効果を示す反射防止膜が得られる。ゆえに、製造工程が非常に簡潔化され\*

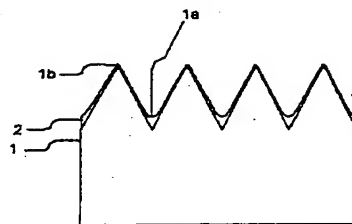
【図1】



【図3】



【図6】



\*て、安価に制作できることになるので、その産業的意義は非常に大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリンを含む酸化チタン膜の膜中のリン／チタンの組成比に対する屈折率および膜中のリン／チタン比に対するn層のシート抵抗値を示す図。

【図2】従来のリンを含む酸化チタン膜を形成するときの基板温度に対する屈折率および膜中のリン／チタン組成比に対するn層のシート抵抗値を示す図。

10 【図3】従来の太陽電池の製造工程を示すフローチャート。

【図4】別の従来の太陽電池の製造工程を示すフローチャート。

【図5】別の従来の太陽電池の製造工程を示すフローチャート。

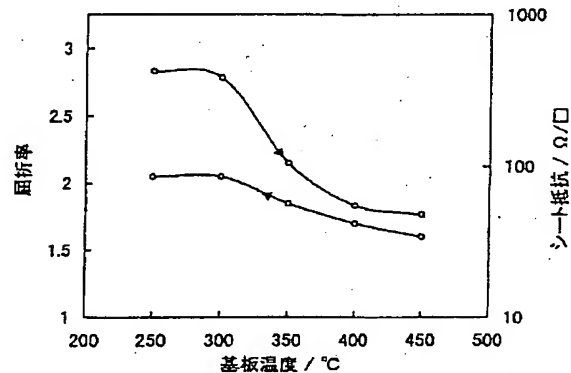
【図6】凹凸を持つ基板表面に、塗布液を用いてpn接合用ドーパントを含む酸化チタン膜を形成したときの状態を示す図。

20 【図7】図3および図5の太陽電池の表面反射率を示す図。

【符号の説明】

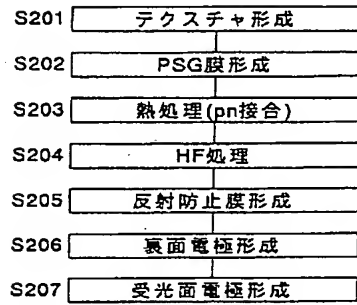
- 1 結晶系シリコン基板
- 2 塗布液

【図2】

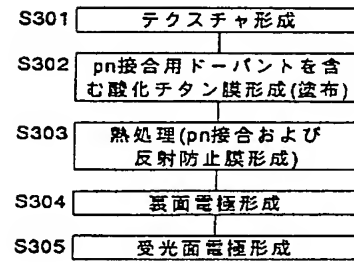




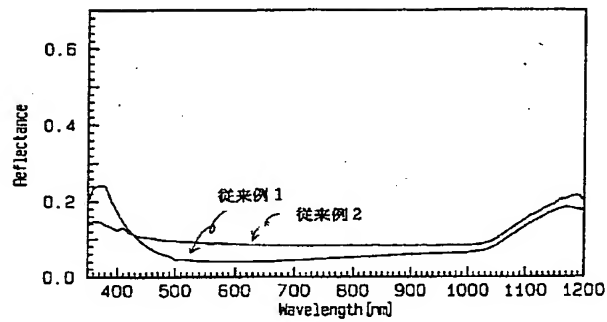
【図4】



【図5】



【図7】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**